

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

with sulphur-based protective coating, depositing chemical amplification -based resist film on protective coating, applying selective exposure, baking, etc.

Patent Assignee: SONY CORP (SONY )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10048832	A	19980220	JP 96208302	A	19960807	199818 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96208302 A 19960807

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10048832	A		9	G03F-007/11	

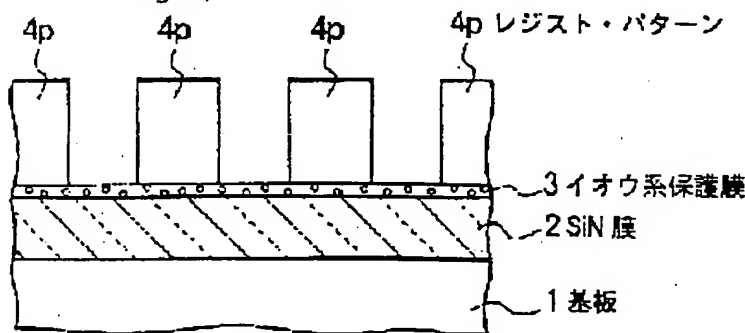
Abstract (Basic): JP 10048832 A

Patterning is applied to a chemical amplification -based resist film on a film to be patterned. The formation comprises: (a) covering the film to be patterned with a sulphur-based protective coating; (b) depositing the chemical amplification -based resist film on the protective coating; (c) applying selective exposure, baking after exposure and development to the chemical amplification -based resist film to form a resist pattern; and (d) selectively removing the exposed portion of the sulphur-based protective coating.

USE - The method forms the resist pattern used in producing semiconductor devices and finds its application in fine patterning.

ADVANTAGE - The surface of the film to be patterned is previously passivated by the protective coating. The result diffuses no active specie between the chemical amplification -based resist film and the film to be patterned and prevents the active species from a decrease in its concn. around the interface against the film to be patterned. The resulting resist pattern has no unusual shape.

Dwg.1/11



### PEB および現像によるレジスト・パターンの形成工程

Title Terms: FORMATION; RESIST ; PATTERN; COVER; FILM; PATTERN; SULPHUR; BASED ; PROTECT; COATING; DEPOSIT; CHEMICAL; AMPLIFY; BASED; RESIST ; FILM; PROTECT; COATING; APPLY; SELECT; EXPOSE; BAKE

Derwent Class: G06; L03; P84; U11

International Patent Class (Main): G03F-007/11

International Patent Class (Additional): G03F-007/039; G03F-007/40; H01L-021/027

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): G06-A08; G06-D06; G06-E04; G06-G; G06-G18; L04-C06B

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C04A1A

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2001 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

10. 8/19/10

011780746

\*\*Image available\*\*

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-48832

(43)公開日 平成10年(1998)2月20日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 3		G 0 3 F 7/11	5 0 3
	7/039	5 0 1	7/039	5 0 1
	7/40	5 2 1	7/40	5 2 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 6 3
				5 6 9 F

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-208302

(22)出願日 平成8年(1996)8月7日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 佐藤 淳一

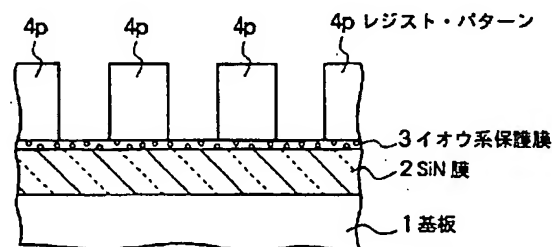
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(54)【発明の名称】 レジスト・パターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 化学増幅系レジスト材料からなるレジスト・パターンの形状の下地依存性を解消する。

【解決手段】 ボジ型化学増幅系レジスト膜4の下地がSiN膜2のようにN原子上の孤立電子対に由来して塩基性を呈する膜である場合、両膜の間にイオウ系保護膜3を介在させ、レジスト膜内にレジスト可溶化反応の酸触媒として発生するプロトンH<sup>+</sup>のSiN膜2への拡散を防止する。レジスト膜厚方向での酸濃度が一定となるため、良好な矩形のレジスト・パターン4pが形成できる。イオウ系保護膜3は、S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>あるいはこれにN<sub>2</sub>を添加したガスを用いたプラズマCVD法で単体のイオウ(S)または窒化イオウを堆積させて形成し、レジスト・パターン4p形成後の露出部は、レジスト・パターン4pの耐熱温度範囲内で基板を加熱して昇華除去する。



PEB および現像によるレジスト・パターンの形成工程

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 被加工膜上で化学増幅系レジスト膜のパターニングを行うレジスト・パターン形成方法であって、

前記被加工膜をイオウ系保護膜で被覆する第1工程と、  
前記イオウ系保護膜の上に化学増幅系レジスト膜を成膜する第2工程と、

前記化学増幅系レジスト膜に対して選択露光と露光後ベークと現像とを行うことにより、レジスト・パターンを形成する第3工程と、

前記イオウ系保護膜の露出部を選択的に除去する第4工程とを有するレジスト・パターン形成方法。

【請求項2】 前記化学増幅系レジスト膜が光化学反応により活性種として酸を発生させ、被加工膜の少なくとも表面が塩基性を呈することを特徴とする請求項1記載のレジスト・パターン形成方法。

【請求項3】 前記被加工膜が、その結晶構造中に孤立電子対を有する窒素原子を含むことを特徴とする請求項2記載のレジスト・パターン形成方法。

【請求項4】 前記イオウ系保護膜を、プラズマCVD法により成膜することを特徴とする請求項1記載のレジスト・パターン形成方法。

【請求項5】 前記イオウ系保護膜を、ハロゲン化イオウを含むガスからプラズマ中に解離生成するイオウ系堆積物を堆積させることにより形成することを特徴とする請求項4記載のレジスト・パターン形成方法。

【請求項6】 前記ハロゲン化イオウは、 $S_2F_2$ 、 $SF_2$ 、 $SF_4$ 、 $S_2F_{10}$ 、 $S_3Cl_2$ 、 $S_2Cl_2$ 、 $SCl_2$ 、 $S_3Br_2$ 、 $S_2Br_2$ 、 $SBr_2$  から選ばれる少なくとも1種類の化合物であることを特徴とする請求項5記載のレジスト・パターン形成方法。

【請求項7】 前記ハロゲン化イオウを含むガスは、 $S_2F_2$ 、 $SF_2$ 、 $SF_4$ 、 $S_2F_{10}$ 、 $S_3Cl_2$ 、 $S_2Cl_2$ 、 $SCl_2$ 、 $S_3Br_2$ 、 $S_2Br_2$ 、 $SBr_2$  から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン化イオウと、 $H_2$ 、 $H_2S$ 、シラン系化合物から選ばれる少なくとも1種類の水素系ガスとを含むことを特徴とする請求項5記載のレジスト・パターン形成方法。

【請求項8】 前記ハロゲン化イオウを含むガスは、 $S_2F_2$ 、 $SF_2$ 、 $SF_4$ 、 $S_2F_{10}$ 、 $S_3Cl_2$ 、 $S_2Cl_2$ 、 $SCl_2$ 、 $S_3Br_2$ 、 $S_2Br_2$ 、 $SBr_2$  から選ばれる少なくとも1種類のハロゲン化イオウと、窒素系ガスとを含み、前記イオウ系堆積物として窒化イオウを堆積させることを特徴とする請求項5記載のレジスト・パターン形成方法。

【請求項9】 前記イオウ系保護膜の除去は、前記レジスト・パターンの耐熱温度以下の温度域で基体を加熱することにより、昇華または分解を通じて行うことを特徴とする請求項1記載のレジスト・パターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイス製造等の微細加工分野で行われるレジスト・パターンの形成方法に関し、特に化学増幅系レジスト膜を用いる場合のパターン形状の下地依存性を解消する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体装置の製造分野では、デザイン・ルールの縮小が加速度的に進行しており、次世代の64MDRAMでは0.35 $\mu m$ 前後、次々世代の256MDRAMでは0.25 $\mu m$ 前後の最小加工寸法を達成し得る微細加工技術が要求されている。この微細加工実現の鍵となる技術はフォトリソグラフィであり、そのひとつの選択肢としてKrFエキシマ・レーザ光( $\lambda=248nm$ )等の遠紫外光源と化学増幅系レジストを用いた遠紫外線リソグラフィに関する研究が盛んに行われている。

【0003】化学増幅系レジストは、露光によりレジスト膜内に発生した活性種が、続く露光後ベーク(PEB)工程でベース樹脂の架橋、重合、官能基変換等のレジスト反応の触媒として働くことにより、現像液に対する局所的な溶解度変化を生じさせるタイプのフォトレジスト材料である。ここで、1個の活性種はレジスト膜中で複数個の化学反応を誘起するので、見掛け上の量子収率は活性種発生率の量子収率と活性種の拡散によって引き起こされる反応数の積によって決まる。したがって、化学増幅系レジストの量子収率は、せいぜい0.2~0.3止まりであった従来型のノボラック系レジストの量子収率に比べて格段に高い。

【0004】活性種としては酸と塩基の両方が知られているが、最初に提案され、研究も進んでいるのは酸である。この酸としては、オニウム塩やスルホン酸エステル等の光酸発生剤(PAG=Photo Acid Generator)から分解生成する $H^+$ (プロトン)が最も一般的である。ポジ型の化学増幅系レジストでは、アルカリ可溶性樹脂の極性基を溶解抑止基でブロックしたベース樹脂にPAGが混合されており、露光部においてこのPAGから発生した $H^+$ が溶解抑止基の極性を変化させたり脱離させることにより、溶解度変化が生ずるようになされている。たとえば、極性基であるフェノール性水酸基を $t$ -BOC(ターシャリ・ブトキシカルボニル)基でブロックしたレジストでは、 $H^+$ の攻撃によりフェノール性水酸基が再生されてベース樹脂が可溶化し、イソブテンと $CO_2$ が放出される。

【0005】一方、ネガ型の化学増幅系レジストには、(a)  $t$ -BOC基でブロックされたベース樹脂とPAGの2成分系からなり、 $t$ -BOC基の脱離によりベース樹脂の極性変化を生じさせるタイプ、(b) ベース樹脂、PAG、ヒナコール誘導体の3成分系からなり、ヒナコール転移反応による極性変化を生じさせるタイプ、(c) 架橋性基を導入したベース樹脂とPAGの2成分

系からなり、露光で発生した酸によりベース樹脂の分子内架橋が進行するタイプ、および(d)ベース樹脂、PAG、架橋剤の3成分系からなり、露光で発生した酸によりベース樹脂と架橋剤との分子間架橋が進行するタイプ、がある。これらポジ型、ネガ型のいずれのタイプも、PAGから発生する酸として $H^+$ を利用し、また反応の結果、 $H^+$ が再生させる点で共通している。つまり、 $H^+$ は触媒作用を果たしているのである。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、化学増幅系レジストの反応は上述のように触媒反応であるから、微量の活性種でも十分に反応を促進でき、高感度であることが重要なメリットとなっている。しかしその反面、活性種が微量であるがゆえに、g線レジスト、i線レジストといった従来型のレジストに比べ、下地膜である被加工膜の表面の化学的性状にレジスト反応が極めて影響を受け易く、線幅安定性に劣るという問題を抱えている。以下、ポジ型化学増幅系レジストを用いた場合の問題点について図7ないし図9を、またネガ型化学増幅系レジストを用いた場合の問題点については図10および図11を参照しながら、それぞれ説明する。

【0007】図7は、基板21の上に絶縁膜であるSiN膜22が形成され、さらにこの膜の上にポジ型化学増幅系レジスト膜23が形成された基体(ウェハ)に対し、フォトマスク30を介して選択露光を行っている状態を示したものである。なお、この露光を通常のステッパ(縮小投影露光装置)を用いて行う場合、フォトマスク30上のパターンはウェハ上では5分の1に縮小されるが、ここでは簡単のために両者を等倍で示す。

【0008】上記フォトマスク30は、露光光に対して透明なフォトマスク基板31上に所定パターンを有するCr膜からなる遮光膜パターン32が形成されたものであり、この遮光膜パターン32の開口部を透過した露光光h<sub>0</sub>がポジ型化学増幅系レジスト膜23を照射する。この露光により、ポジ型化学増幅系レジスト膜23には露光部23eと未露光部23uの区別が生じ、露光部23eではPAGの分解によりプロトン $H^+$ が発生する。上記プロトン $H^+$ は本来、ベース樹脂に結合されている溶解抑制基の極性を変化させたり脱離させる働きをすべき活性種であるが、SiN膜22との界面付近に存在する $H^+$ はSiN膜22中へ拡散し、そこでトラップされてしまう。これは、SiN膜22を構成するSiN結晶のN原子上の孤立電子対がブレンステッド塩基、すなわちプロトン受容体として作用するためである。このため、SiN膜22との界面近傍ではプロトン $H^+$ の濃度が低下し、ベース樹脂の可溶化が十分に進行しなくなる。

【0009】このようなポジ型化学増幅系レジスト膜23をPEBを経て現像すると、図8に示されるように、SiN膜22との界面付近で裾引き形状を有するレジ

スト・パターン23pが形成されてしまう。このようなレジスト・パターン23pをマスクとしてSiN膜22の異方性ドライエッチングを行うと、図9に示されるように、形成されるSiN膜パターン22pの線幅は設計寸法に対して正の寸法変換差を生じたものとなる。これは、プラズマ中からのイオンの入射方向がウェハに対してほぼ垂直に制御されている異方性エッチング条件下では、SiN膜パターン22pの線幅がレジスト・パターン23pの裾幅でほぼ規定されてしまうからである。なお、上述のプロトン $H^+$ 濃度がより著しく低下すると、現像後にSiN膜22を全く露出させることができず、したがって異方性エッチングそのものが不可能となる場合もある。

【0010】上述のようなポジ型化学増幅系レジスト膜のパターンの裾引き形状は、SiN膜上のみならず、TiN膜やBPSG膜上でも生ずることが知られている。TiN膜の影響は、上述と同じく窒素原子上の孤立電子対によるものと考えられるが、BPSG膜の影響については、その表面に吸着されたアンモニアによる中和作用によるものとの報告がある。かかる裾引き形状は、活性種を失活させる虞れがない単結晶Si基板上では発生しない。

【0011】一方、レジスト・パターンの形状異常は、ネガ型化学増幅系レジスト膜を用いた場合にも生ずる。図10は、前掲の図7に示したポジ型化学増幅系レジスト膜23に替えて、ネガ型化学増幅系レジスト膜24を形成したウェハに対し、同じフォトマスク30を介して選択露光を行っている状態を示したものである。この露光により、ネガ型化学増幅系レジスト膜24には露光部24eと未露光部24uの区別が生じ、露光部24eではPAGの分解によりプロトン $H^+$ が発生する。

【0012】上記プロトン $H^+$ は本来、ベース樹脂の難溶化または架橋を促進すべき活性種であるが、SiN膜22との界面付近に存在する $H^+$ はSiN膜22中へ拡散し、前述の理由によりトラップされてしまう。このため、SiN膜22との界面近傍ではプロトン $H^+$ の濃度が低下し、ベース樹脂の難溶化または架橋が進行しなくなる。このようなネガ型化学増幅系レジスト膜24をPEBを経て現像すると、図11に示されるように、SiN膜22との界面付近でノッチ(切欠き)形状を有するレジスト・パターン24pが形成されてしまう。

【0013】上述のようなネガ型化学増幅系レジスト膜のパターンのノッチ形状は、SiN膜上のみならず、SOG(スピン・オン・グラス)膜上でも生ずることが知られている。これは、SOGの膜質が粗であり、活性種の拡散を促進させ易いことが原因であると考えられている。なお、かかるノッチ形状は、単結晶Si基板上ではやはり発生しない。

【0014】このように、従来の化学増幅系レジストを用いたレジスト・パターニングには、レジスト・パター

ンの形状が下地である被加工膜の表面の化学的性状に依存するという問題があった。この問題を解決するための被加工膜表面の前処理として、酸性溶液処理や酸素プラズマ処理も提案されている。しかし、前者にはクリーン・ルーム内で装置の占有面積が大きくなり、またドライ処理に比べてスループットが低下すること、後者には耐酸化性を持たない被加工膜上では適用できないこと、という問題が個々に存在し、所望の効果をj得るには至っていないのが現状である。そこで、本発明はこの問題を解決し、いかなる被加工膜の上であっても高い形状安定性と寸法安定性をもってレジスト・パターンを形成することが可能な方法を提供することを目的とする。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明のレジスト・パターン形成方法は、被加工膜上に直接に化学増幅系レジスト膜を成膜するのではなく、この被加工膜の表面を予めイオウ系保護膜でパッシベートし、活性種を失活させる虞れのある該表面との接触を遮断した状態で露光から現像までの一連の工程を行うことにより、上述の目的を達成しようとするものである。このイオウ系保護膜の露出部は、レジスト・パターンが完成された後に該パターンに悪影響を与えない手段により選択的に除去する。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の基本的な考え方は、化学増幅系レジスト膜とその下地である被加工膜との間に活性種の拡散を遮断することが可能なイオウ系保護膜を設け、これにより被加工膜との界面近傍における活性種の濃度低下を防止し、得られるレジスト・パターンの形状異常を防止することにある。レジスト膜がポジ型であれば据引き形状が、ネガ型であればノッチ形状がそれぞれ防止され、垂直壁を有するレジスト・パターンを形成することができる。

【0017】特に、上記の活性種がPAGから生成するプロトンH<sup>+</sup>のような酸である場合、少なくとも表面が塩基性を呈する被加工膜はこの酸を失活させる虞れが大きいので、上記のイオウ系保護膜が効果を発揮する。ここで、被加工膜の表面の塩基性は、塩基性の外来物質の吸着によりもたらされるものであっても、被加工膜の材料そのものの性質に由来するものであっても良い。吸着される外来物質としては、クリーンルーム内に残留するアンモニアやHMDS（ヘキサメチルジシラザン）等の蒸気が考えられる。また、被加工膜がSiN、SiON、TiN、TiON等のように、結晶構造中に孤立電子対を有する窒素原子を含む場合には、この孤立電子対がプロトン受容体あるいは電子供与体として働くので、被加工膜自身が塩基性を呈することになる。ただし、TiN膜、TiON膜を金属配線膜の反射防止膜として用いるプロセスでは、この上にイオウ系保護膜を成膜してしまうと反射防止効果が損なわれるので、本発明を適用することはできない。

【0018】前記イオウ系保護膜は、プラズマCVD法により成膜することができ、特にハロゲン化イオウからプラズマ中に解離生成するイオウ系堆積物を堆積させることにより形成することが好適である。このイオウ系堆積物としては、単体のイオウあるいは窒化イオウを用いることができる。

【0019】ハロゲン化イオウとしては、SF<sub>6</sub>（六フッ化イオウ）がシリコン系材料膜のエッチング・ガスとして古くから知られているが、本発明ではSF<sub>6</sub>よりもプラズマ反応系のS/X比〔イオウ原子数とハロゲン（X）原子数の比〕を高めることが可能な化合物を用いてイオウの堆積効率を高める。かかるハロゲン化イオウとは、S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SF<sub>2</sub>、SF<sub>4</sub>、S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>、S<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、SCl<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、SBr<sub>2</sub>から選ばれる少なくとも1種類の化合物である。これらの化合物は、プラズマ中に遊離のSを放出する。つまり、単体のイオウを堆積させることができる。

【0020】また、上記のS/X比は、プラズマ反応系に水素系ガスを添加することで、一層高めることができる。これは、水素系ガスから解離生成したH（水素）をHがハロゲンXと結合し、これをHX（ハロゲン化水素）の形で系外へ除去するからである。かかる水素系ガスとしては、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、シラン系化合物を挙げることができる。なお、H<sub>2</sub>SはHとSの双方をプラズマ中に放出するので、S/X比の上昇効果が極めて大きい。

【0021】さらに、上記のようにSが放出されるプラズマ反応系にNが共存していれば、窒化イオウ（SN<sub>x</sub>）を堆積させることができる。窒化イオウにはSとNの組成比により様々な種類の化合物が存在するが、本発明においてプラズマ中から主として生成させる化合物はポリチアジル（SN）<sub>x</sub>である。このポリマーは、結晶状態ではS—N—S—N…の繰返し構造を有する共有結合鎖が平行に配向した構造をとり、単体のSよりも強固な保護膜となる。Nを供給するための窒素系ガスとしては、N<sub>2</sub>、NF<sub>3</sub>、ヒドラジン等を挙げることができる。NH<sub>3</sub>はSと結合して固体物質である硫化アンモニウムを生成させるので、好ましくない。なお、窒化イオウを生成させるためのプラズマ中にフッ素系化学種が共存する場合には、（SN）<sub>x</sub>のS原子上にF原子が結合したフッ化チアジルも生成し得る。また、水素系化学種が共存する系では、チアジル水素も生成し得る。さらに、条件によっては分子内のS原子数とN原子数が不均衡な環状窒化イオウ化合物、あるいはこれら環状窒化イオウ化合物のN原子上にH原子が結合したイミド型の化合物等も生成可能である。

【0022】ところで、上記の単体のSや窒化イオウの堆積は、基体（ウェハ）がこれらの昇華温度あるいは分解温度よりも低い温度域に維持されている場合に可能である。このことは逆に、基体上に堆積しているSや窒化イオウを、その昇華温度あるいは分解温度以上に加熱す

れば、基体上にパーティクル汚染を残すことなく、容易にこれらを除去できることをも意味している。このときの加熱温度は、常圧下においてSでおおよそ90℃、窒化イオウでおおよそ130℃であり、減圧下では一層低くなる。この温度域は、一般的なレジスト材料のPEB温度域と同程度である。したがって、レジスト・パターンを形成した後にイオウ系保護膜の露出部を選択的に除去する際に基体の加熱を行ったとしても、レジスト・パターンの形状に悪影響が及ぼされる懸念はない。

【0023】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0024】実施例1

本実施例では、SiN膜上でのポジ型化学増幅系レジスト膜のパターニング・プロセスについて、図1ないし図

S <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 流量	50	SCCM
圧力	10~100	Pa
RFパワー密度	0.08	W/cm <sup>2</sup> (13.56MHz)
基板温度	70	℃

とした。

【0026】次に、図2に示されるように、上記イオウ系保護膜3の上にポジ型化学増幅系レジスト材料（和光純薬社製；WKR-PT1）をスピンコートし、ホットプレート上で90℃、90秒間の露光前ベークを行い、厚さ約1μmのポジ型化学増幅系レジスト膜4を形成した。この状態のウェハを縮小比5：1のKrFエキシマ・レーザ・ステッパにセットし、フォトマスク10を介して選択露光を行った。このフォトマスク10は、フォトマスク基板11上にCr膜からなる遮光膜パターン12が1.75μm幅のライン・アンド・スペース状に形成されたものである。この露光により、ウェハ上には0.35μm幅のライン・アンド・スペースの潜像が形成されるが、図では簡単のためにフォトマスク上のパターンとウェハ上のパターンを等倍で示す。

【0027】この選択露光では、遮光膜パターン12の開口部を透過した露光光hレがポジ型化学増幅系レジスト膜4を照射する。この露光により、ポジ型化学増幅系レジスト膜4には露光部4eと未露光部4uの区別が生じ、露光部4eではPAGの分解によりプロトンH<sup>+</sup>が発生した。しかし、本発明ではSiN膜2の表面がイオウ系保護膜3で被覆されているために、このプロトンH<sup>+</sup>がSiN膜2側へ拡散してそこにトラップされてしまうことはなく、プロトンH<sup>+</sup>濃度はポジ型化学増幅系レジスト膜4の膜厚方向の全体にわたって均一に保たれ

CHF <sub>3</sub> 流量	50	SCCM
マイクロ波パワー	1200	W (2.45GHz)
RFバイアス・パワー	180	W (800kHz)
ウェハ温度	20	℃

で行った。本発明ではレジスト・パターン4pが設計寸法どおりに形成されているため、形成されたSiN膜バ

6を参照しながら説明する。図1は、基板1の上に絶縁膜としたたとえば厚さ約500nmのSiN膜2を成膜し、さらにこの表面をたとえば厚さ約20nmのイオウ系保護膜3で被覆した状態を示している。ここで、上記SiN膜2の成膜はたとえばLPCVD法により行うことができ、その条件はたとえば、

SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 流量	50	SCCM
NH <sub>3</sub> 流量	200	SCCM
N <sub>2</sub> 流量	2000	SCCM
圧力	70	Pa
基板温度	760	℃

とした。

【0025】また、上記イオウ系保護膜3としては、ここではプラズマCVD法により単体のSを堆積させた。その堆積条件はたとえば、

た。

【0028】露光終了後、100℃、90秒間のPEBを経て、アルカリ現像液（東京応化工業社製、NMD-W）を用いた60秒間のバドル現像を行った。この結果、図3に示されるように、ほぼ矩形の断面形状を有する良好なレジスト・パターン4pが形成された。この時点で、各パターン間のスペースにはイオウ系保護膜3が露出した。

【0029】そこで次に、減圧チャンバ内でウェハを90℃に加熱し、図4に示されるようにイオウ系保護膜3の露出部を除去した。この除去のメカニズムは昇華である。昇華したイオウの粒子は減圧チャンバに接続される排気系統に送られ、この系統に備えられた脱硫装置にトラップされた。したがって、ウェハ上に何らパーティクル汚染は発生しなかった。また、上記の加熱温度はレジスト材料の耐熱温度よりも低いので、すでに形成されているレジスト・パターン4pの形状を何ら劣化させることもなかった。この結果、イオウ系保護膜3は、レジスト・パターン4pに遮蔽された部分のみがイオウ系保護膜パターン3pとして残存することになる。

【0030】このようにして形成されたレジスト・パターン4pをマスクとして、SiN膜2のドライエッチングを行った。このエッチングは、たとえば有磁場マイクロ波プラズマ・エッチング装置を用い、次のような条件

ターン2pの寸法変換差も許容範囲内であった。

【0031】エッチング終了後、通常のO<sub>2</sub> プラズマ・

アッシングを行ってレジスト・パターン4pを除去した。このとき、このレジスト・パターン4pの下側のイオウ系保護膜3pも同時に除去された。この除去のメカニズムは燃焼であり、ウェハ上には最終的に何ら汚染が生じなかった。

S <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 流量	40	SCCM
H <sub>2</sub> 流量	10	SCCM
圧力	10~100	Pa
RFパワー密度	0.08	W/cm <sup>2</sup> (13.56MHz)
基板温度	70	℃

とした。この他のプロセス条件は、実施例1と同じである。本実施例によっても、良好な形状を有するレジスト・パターン4pを形成することができた。

### 【0033】実施例3

本実施例では、イオウ系保護膜3として単体のSではな

S <sub>2</sub> F <sub>2</sub> 流量	50	SCCM
N <sub>2</sub> 流量	10	SCCM
圧力	10~100	Pa
RFパワー密度	0.08	W/cm <sup>2</sup> (13.56MHz)
基板温度	70	℃

とした。このようにして形成される窒化イオウの主成分は、ポリチアジル(SN)xであった。

【0034】また、ポジ型化学増幅系レジスト膜4の現像を終了した後のイオウ系保護膜3の露出部の除去は、減圧雰囲気下でウェハを120℃に加熱することにより行った。この除去のメカニズムは昇華である。本実施例でも、ウェハ上でパーティクル汚染を発生させることなく、良好な形状を有するレジスト・パターン4pを形成することができた。なお、このイオウ系保護膜3は、窒化膜2のドライエッチング後に行われるO<sub>2</sub> プラズマ・アッシングにより、レジスト・パターン4pと同時に除去することができた。

【0035】以上、本発明の具体的な実施例を3例挙げたが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。たとえば、上述のポジ型化学増幅系レジスト材料に替えてネガ型化学増幅系レジスト材料(シブレイ社製、SAL-601)を使用した場合には、ノッチ形状の無い良好な矩形パターンを得ることができた。また、本発明によるレジスト・パターン形成を、SiN膜に替えてSiON膜、TiN膜、TiON膜のように結晶構造そのものに起因して塩基性を呈する膜の上、あるいはSOGやBPSG膜のように塩基性物質の表面吸着により塩基性を呈する膜の上で行った場合にも、イオウ系保護膜が良好な活性種の遮断効果を発揮し、同様に良好なレジスト・パターンを形成することができた。その他、イオウ系保護膜を堆積させるためのガス組成、デザイン・ルール、各プロセスに使用する装置の種類、各プロセス条件等の細部については、適宜変更や選択が可能である。

### 【0036】

### 【0032】実施例2

本実施例では、イオウ系保護膜3として単体のSの堆積条件を変更した。ここでは、S<sub>2</sub> F<sub>2</sub> にH<sub>2</sub> を添加してプラズマ反応系内のS/F比を上昇させ、Sの堆積効率を向上させた。堆積条件はたとえば、

く、窒化イオウを堆積させた。ここでは、実施例1とプロセスの異なる部分についてのみ説明する。イオウ系保護膜3の堆積はプラズマCVD法により行い、その堆積条件はたとえば

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば化学増幅系レジストに関して従来より問題となっていたパターン形状の下地依存性を、既存の装置を用いた簡便かつ比較的低コストな方法で解決することができる。したがって本発明は、化学増幅系レジスト材料の実用化を促進し、これにより半導体デバイスの微細化や高集積化に大きく貢献するものである。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明をSiN膜上でのレジスト・パターンニングに適用したプロセス例において、SiN膜をイオウ系保護膜で被覆した状態を示す模式的断面図である。

【図2】図1のイオウ系保護膜の上にポジ型化学増幅系レジスト膜を成膜し、フォトマスクを介して選択露光を行っている状態を示す模式的断面図である。

【図3】図2のポジ型化学増幅系レジスト膜のPEBおよび現像を経てレジスト・パターンを形成した状態を示す模式的断面図である。

【図4】加熱により図3のイオウ系保護膜の露出部を選択的に除去している状態を示す模式的断面図である。

【図5】図4のレジスト・パターンをマスクとしてSiN膜のドライエッチングを行った状態を示す模式的断面図である。

【図6】図5のレジスト・パターンおよびイオウ系保護膜パターンを除去した状態を示す模式的断面図である。

【図7】SiN膜上でレジスト・パターンニングを行う従来のプロセス例において、ポジ型化学増幅系レジスト膜に対して選択露光を行っている状態を示す模式的断面図である。

【図8】図7のポジ型化学増幅系レジスト膜のPEBおよび現像を経て、掘引き形状を有するレジスト・パター



ンが形成された状態を示す模式的断面図である。

【図9】図8のレジスト・パターンをマスクとするドライエッチングにより、設計寸法より線幅の広いSiN膜パターンが形成された状態を示す模式的断面図である。

【図10】SiN膜上でレジスト・パターンニングを行う従来のプロセス例において、ネガ型化学増幅系レジスト膜に対して選択露光を行っている状態を示す模式的断面図である。

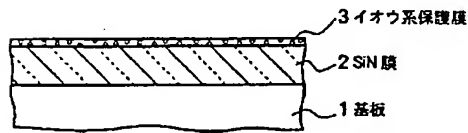
【図11】図10のネガ型化学増幅系レジスト膜のPE

Bおよび現像を経て、ノッチ形状を有するレジスト・パターンが形成された状態を示す模式的断面図である。

【符号の説明】

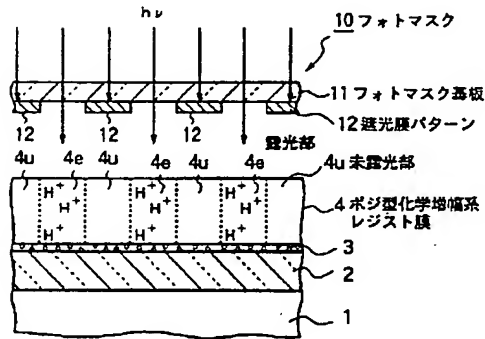
1…基板 2…SiN膜 2p…SiN膜パターン 3…イオウ系保護膜 3p…イオウ系保護膜パターン 4…ポジ型化学増幅系レジスト膜 4e…露光部 4u…未露光部 4p…レジスト・パターン 10…フォトマスク

【図1】



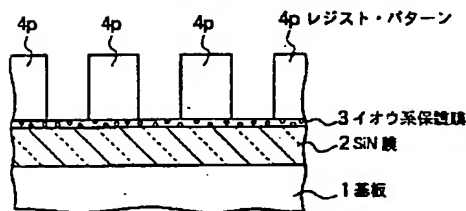
イオウ系保護膜によるSiN膜表面の  
パッシベーション工程(本発明)

【図2】



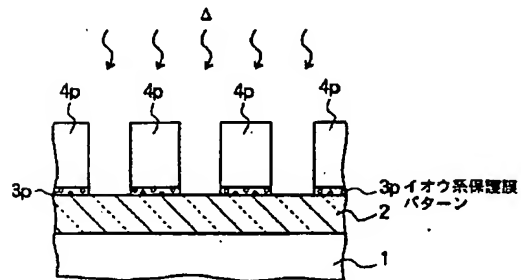
ポジ型化学増幅系レジスト膜に対する  
選択露光工程

【図3】



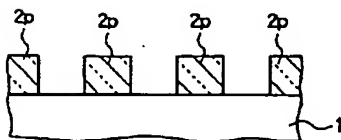
PEBおよび現像によるレジスト・パターンの  
形成工程

【図4】



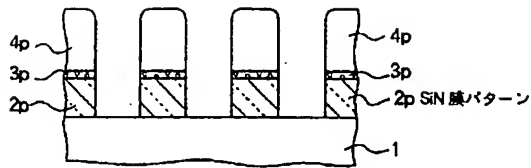
加熱によるイオウ系保護膜の選択除去工程

【図6】



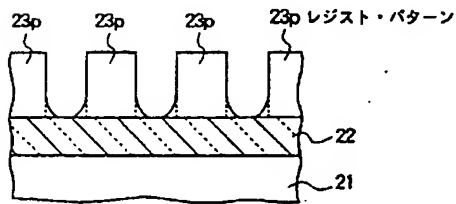
レジスト・パターンおよびイオウ系保護膜  
パターンの除去工程

【図5】

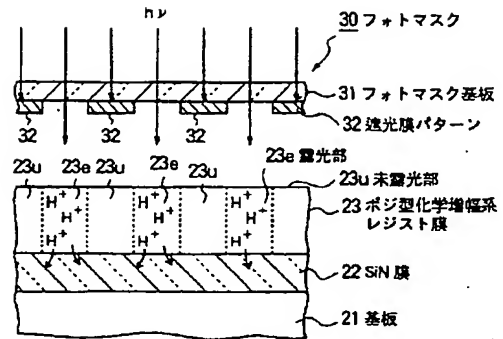


SiN膜のドライエッチング工程

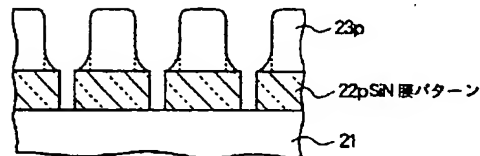
【図8】

PEB および現像後に縮引き形状を有する  
レジスト・パターンが形成された状態

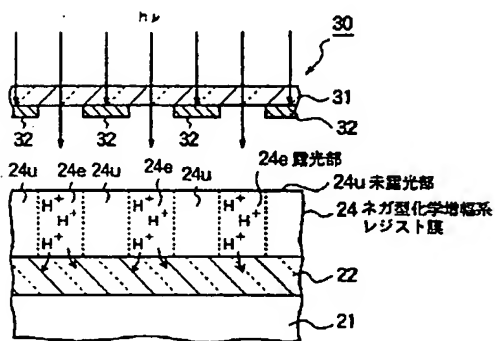
【図7】

ポジ型化学増幅系レジスト膜に対する  
選択露光工程(従来例)

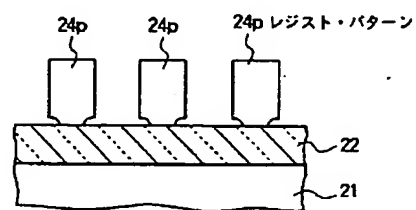
【図9】

ドライエッチングにより設計寸法より  
線幅の広いSiN膜パターンが  
形成された状態

【図10】

ネガ型化学増幅系レジスト膜に対する  
選択露光工程(従来例)

【図11】

PEB および現像後にノッチ形状を有する  
レジスト・パターンが形成された状態

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/30

570